

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-122865

(43)Date of publication of application : 20.09.1980

(51)Int.Cl.

C23C 1/02

(21)Application number : 54-027697

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 12.03.1979

(72)Inventor : HINOTO HAJIME  
SAKAI KANGO  
SAITO KATSUSHI  
FUJITA YASUKUNI

## (54) MOLTEN ZINC PLATING METHOD FOR DIFFICULT PLATING STEEL SHEET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the sticking property of plating, by forming moderate oxidation film on the surface of difficult plating steel sheet and plating after carrying out reduction annealing in the atmosphere containing hydrogen.

CONSTITUTION: Rolling mill lubricant on the surface of killed steel containing Al, Si, Mn etc. or high tensile steel etc., is removed and oxidation film having the thickness of  $400\text{W}10000\text{\AA}$ , is formed. Next, the above steel is passed through molten zinc plating bath controlling the temperature of sheet in the furnace after carrying out reduction annealing in the atmosphere containing hydrogen. By the above treatment, causes of badness of wettability and sticking of plating are dissolved and sticking property of plating for difficult plating steel sheet is improved.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—122865

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 1/02

識別記号 庁内整理番号  
7178—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 難メッキ鋼板の溶融亜鉛メッキ方法

⑯ 発明者 斉藤勝士

北九州市八幡東区中尾 1—23—7

⑰ 特 願 昭54—27697

⑱ 出 願 昭54(1979)3月12日

⑲ 発明者 日戸元

⑳ 発明者 藤田育邦

北九州市小倉南区朽網山田1799

北九州市九幡西区清納 2—10

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

㉒ 発明者 酒井完五

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

北九州市八幡西区紅梅町 3—2—402

㉓ 代 理 人 弁理士 吉島寧

明 細 書

1. 発明の名称

難メッキ鋼板の溶融亜鉛メッキ方法

2. 特許請求の範囲

Al, Si, Mn の少くとも 1 種を含有する鋼板を無酸化する方式の溶融メッキ方法において、鋼板表面に酸化膜の厚みが 400 ~ 10,000 Å になるように酸化した後、水素を含む雰囲気中で焼鈍し、溶融メッキすることを特徴とする難メッキ鋼板の溶融メッキ方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、キルド鋼、高張力鋼（以下ハイテン鋼と略）を高速度でメッキし、且つ、優れた品質を提供する溶融メッキ方法に関するものである。

現在行われている溶融メッキ（この場合、主として亜鉛、アルミメッキを中心に述べる）方法の内品質上、生産性の点からセンシマー方式が最も広く採用されている。

センシマー方式は、ライン内に焼鈍を含み最初の工程で未焼鈍の冷延鋼板に付着している圧延油

を約 500℃ に加熱して燃焼除去（酸化炉と略）し、次いでアンモニア分解ガス（H<sub>2</sub> 75%, N<sub>2</sub> 25%）中で焼鈍することによつて表面の酸化膜を還元（還元炉と略）し、メッキに適した表面にしメッキする方法である。しかしながら、この方式では、ラインスピードを上げることが難しく、近年、センシマーの酸化炉を改良した無酸化炉方式が大勢を占めつつある。無酸化炉方式は過酸化にならないように燃焼ガス組成を制御し、高温度で表面汚れ（圧延油等）を除去し、加熱速度を上げることによつてラインスピード、アップのネックとなっていた鋼板の温度上昇を解決したものである。

更には無酸化炉中の酸素濃度が極めて低く、水分によつてのみ酸化されるため、形成する酸化膜の厚みは薄く、還元炉中の水素濃度を下げる利点がある。この無酸化炉方式は溶融メッキ用原板として、従来、現在共使用されて来たリムド鋼、キャップド鋼には何ら問題なく優れた特徴を生かすことが出来る。しかし近年鋼板の製造サイドから

連続铸造化が進み、メッキ鋼板の用途も、自動車車体、家電機器、鋼製機器等に広がり、優れた加工性、高強度、軽量化が要求されて来、キルド鋼、ハイテン鋼等のメッキ製品が必要となつている。

これらの鋼材は製鋼時に脱酸材および強度を与えるため、加えられたシリコン(Si)、アルミニウム(Al)、マンガン(Mn)、および炭素(C)をリムド鋼より多量に含んでいる。これらの元素は、酸化され易く、還元され難い性質を持つているため、リムド鋼、キャップド鋼に行われて来た無酸化炉方式では無酸化炉、還元炉中でこれらの元素が表面に拡散酸化し、メッキ密着性を悪化する原因となる。又、発明者等の実験によれば、これらの脱酸元素を多量に含む鋼は、鉄亜鉛合金層の厚みに対する影響も極めて大きく、浴に入る板温度、浴中のアルミニウム、鉄(Fe)の成分を正確にコントロールする必要がある。

これら鋼材のメッキ密着性を向上するために開発された公知の方法は、例えば、予め焼鈍後の鋼板表面に銅メッキした後、溶融メッキする方法等

- 3 -

化物は極く微量還元鉄中に残存するか表面に点在するに過ぎない。この程度の酸化物は、溶融メッキ工程で熱拡散しメッキの品質に与える影響はゼロに等しい。酸化膜の厚みは還元時間および水素濃度に影響するため出来る丈薄い方が望ましい。ゼンジャー式還元炉を用い水素5~75%操業において還元前に形成させる酸化厚みは400~10,000Å(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>換算)にする。400Å以下ではAl, Si, Mn等の酸化物が多い酸化被膜となりメッキの密着性が悪くなる。又、10,000Å以上では、水素75%雰囲気でも還元が不充分となり内部に未還元層を持つサンドイッチ構造となり結果的に加工によつて酸化物層から剥離する。ハイテン、キルド鋼の場合、還元炉内の水分によるSi, Mn, Alの選択酸化を防ぐため露点を-30℃以下に保たねばならない。

次に酸化膜の厚みを制御する方法について詳細に説明する。第1の方法は、公知の無酸化炉の前で低温酸化する方法である。この酸化工程は、ゼンジャーラインの酸化、脱脂とは異なり、鋼板表

が見られるにすぎない。

本発明は、これらの難メッキ材の溶融亜鉛メッキの製造法において、最も生産性の高い無酸化炉方式ラインを用いて、優れた品質のメッキ製品を提供するものである。

本発明の構成は、酸素を含む酸化炉中で鋼板表面の珪油を除去し、適度な酸化膜を形成せしめ水素を含む雰囲気中で還元焼鈍後、炉内で板温を調節し、メッキする方法である。酸素を含まない無酸化炉方式では、鋼表面の油を除去することは出来るが、酸化性雰囲気が弱いため、酸化され易いSi, Mn, Alが表面に拡散酸化されるためこれらの酸化物が鋼表面を形成する。これらの酸化物は還元炉中では還元されずメッキの濡れ不良、メッキ密着不良の原因となる。これに対し、酸化炉内の雰囲気では、酸化速度は増すが鉄もSi, Al, Mnと同時に酸化され、形成する酸化膜は酸化鉄を主成分とする皮膜となる。

酸化鉄は水素を含む雰囲気中で充分鉄に還元されるため、鋼表面は活性の鉄となり、未還元の前

- 4 -

面を400~10,000Å酸化することが目的でありラインのスピードは無酸化炉と同じである。第2の方法は無酸化炉内の酸素濃度を故意に高める方法である。現用の無酸化炉は前述した如く酸化膜を薄く、昇温スピードを上げるため空燃比を0.96以下に調節している。本発明では、空燃比を1.0以上にすることによつて意識的に酸化膜を設定厚みに形成させる。空燃比0.99以下では酸素濃度が不足でメッキの密着性が悪い。以下本発明によつて得られるハイテン鋼板、キルド鋼板の亜鉛メッキの品質について述べる。

第1図は無酸化炉前面で大気中で高張力60Kg/cm<sup>2</sup>クラスのハイテン60(C:0.12%, Si:0.02%, Mn 1.93%, Al 0.02%)を加熱酸化した後空燃比0.96の無酸化炉(到達板温600℃、12秒)、還元炉(75%水素、-40℃露点)で還元した後、溶融亜鉛浴(0.15% Al, 450℃)中を通過させ、エアークーリングでメッキ量を180g/m<sup>2</sup>に調節して得た亜鉛メッキ鋼板のメッキ密着性を示したものである。

- 5 -

-436-

- 6 -

メッキ密着性はボールインパクト試験で評価した。ボールインパクトのボール径は6.5mmでハンマーによる手打で行い、その外観から評価した。

第1表

評点	メッキ状態(ボールインパクトによる変形部)
1	剥離多し
2	一部剥離
3	亀裂あり
4	亀裂、剥離ともになし

第1図中で10000Å以上の酸化膜を持つ試料Bは、剥離面に黒色の酸化鉄が付着しておりサンドイッチ構造となっている。又、試料Aは合金層の厚みが殆ど認められず銅と亜鉛の反応が行われていない。B, Cの試料のみ正常な0~0.1μmの合金層を持ち、且つ優れた密着性を示した。酸化せずに直接無酸化炉に通板させた試料は、試料Aと同じ結果を示した。尚、合金層の厚みは、定電流電解法で測定した。

第2図は、無酸化炉の空燃比を変えて得た酸化

- 7 -

4を得た。直接無酸化炉に通板させたハイテン60の密着性は評点1であつた。

第2表

	C	Si	Mn	P	S	Al
ハイテン60	0.12	0.22	1.93	0.02	0.006	0.02
ハイテン40	0.12	0.05	1.98	0.02	0.005	0.03
アルミキルド	0.01	0.02	0.12	0.02	0.010	0.01

## 実施例2

無酸化炉(空燃比を1.05、炉温1100℃、到達板温550℃)に第1表のハイテン60鋼板を通板させ、油除去、酸化(厚み8000Å)した後還元炉(水素75%最高板温780℃)工程を得て溶融亜鉛浴(450℃、0.2%Al)中を通過させ、エアーワイピングでメッキ量180g/m<sup>2</sup>に調節してメッキ鋼板を得た。メッキの密着性をボールインパクトで評価した結果4点を得た。

## 実施例3

実施例2の空燃比を1.02の条件で油除去、酸化(厚み約2000Å)して得た亜鉛メッキ鋼板

- 9 -

膜の異なるハイテン60(第1図と同じ組成)を75%水素の還元炉で還元した後、第1図と同様にメッキ試験したものである。無酸化炉の条件は到達板温550℃、炉内時間12秒である。酸化膜の厚みを400~10,000Åにすることによつて優れたメッキ密着性が得られることが明らかである。酸化膜の厚みは5%の塩酸(1%インヒビター入り)中で酸化膜を溶解除去しその減量からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で厚みを計算した。

## 実施例1

第2表に示すハイテン40、ハイテン60、アルミキルド鋼板を無酸化炉の前面で大気中で板温320℃に加熱し酸化(酸化膜500~1,800Å)した後、無酸化炉(空燃比0.96、炉温1,200℃到達板温600℃)、還元炉(水素30%露点-40℃、最高板温780℃)工程を経て溶融亜鉛浴(450℃0.2%Al)中を通過させエアーワイピングでメッキ量を180g/m<sup>2</sup>に調節しメッキ鋼板を得た。メッキの密着性をボールインパクト試験で行った結果、いずれも評点

- 8 -

のメッキの密着性は、ボールインパクトで4点を示した。

## 3. 図面の簡単な説明

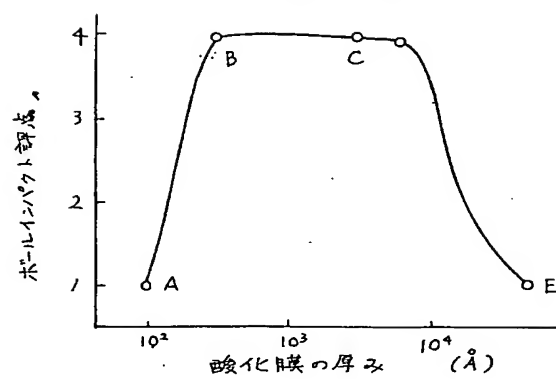
第1図は既存の無酸化炉方式の溶融亜鉛メッキラインの前面で種々の酸化膜厚みに低温酸化した後、メッキした亜鉛メッキ鋼板の密着性をボールインパクトで評価した図である。

第2図は既存の無酸化炉の空燃比を変化させて種々の酸化膜厚みに酸化した後メッキした亜鉛メッキ鋼板の密着性をボールインパクトで評価した図である。

代理人 弁理士 吉 島 寧



第 1 図



第 2 図

